

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-165942
(43)Date of publication of application : 27.06.1995

(51)Int.Cl. C08J 5/18
B29C 71/02
C08L 3/02
C08L 33/02

(21)Application number : 06-194940 (71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 27.07.1994 (72)Inventor : TANAKA HIDEAKI
OBA HIROYUKI
SATO TOMOAKI
HASEGAWA TOMOHISA

(30)Priority
Priority number : 05285739 Priority date : 20.10.1993 Priority country : JP

(54) GAS-BARRIER FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a film resistant to water and having excellent oxygen gas barrierness under high-humidity condition.

CONSTITUTION: This gas-barrier film is produced from a mixture containing (A) at least one kind of poly(meth)acrylic acid polymer selected from poly(meth) acrylic acid and a partially neutralized poly(meth)acrylic acid and (B) a sugar at a weight ratio of 95:5 to 20:80 and has an oxygen gas permeability of $\leq 5.00 \times 10^{-3} \text{mL(STP).cm/m}^2\text{.h.atm[Pa]}$ measured at 30° C and 80% RH. The gas-barrier film is produced by forming a film from the above mixture and heat-treating the film under a condition satisfying the formulas, (a) $\log t \geq -0.0622 \times T + 28.48$ and (b) $373 \leq T \leq 573$ [wherein (t) is heat-treatment period (min) and T is heat-treatment temperature (K)].

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.07.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2811540'

[Date of registration] 07.08.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

第2811540号

(45)発行日 平成10年(1998)10月15日

(24)登録日 平成10年(1998)8月7日

(51)Int.Cl.⁶

C 08 J 5/18
B 29 C 71/02
C 08 L 3/02
33/02

識別記号

CEY

F I

C 08 J 5/18
B 29 C 71/02
C 08 L 3/02
33/02

CEY

法に関する。本発明のフィルムは、耐水性（水や沸騰水に不溶性）及び酸素ガスバリヤー性に優れているため、酸化等の酸素による品質の劣化を受け易い、水分や油分を多量に含んだ食品等の包装材料の用途に好適である。

【0002】

【従来の技術】ポリ（メタ）アクリル酸またはその部分中和物は、水溶性の高分子であり、その親水性を活かして、吸水材料、増粘剤、凝集剤、分散剤、紙や繊維の処理剤等として広く利用されている。また、ポリ（メタ）アクリル酸またはその部分中和物は、その溶液からキャスト法により製膜が可能であり、得られたフィルムは、乾燥条件下での酸素ガスバリヤー性に優れている。しかしながら、このフィルムは、親水性が強いため、高湿度条件下では、酸素ガスバリヤー性が著しく損なわれ、しかも、水に容易に溶解してしまう。そのため、このフィルムは、多量の水分を含有する食品の包装には適さない。米国特許第2,169,250号には、ポリビニルアルコール（PVA）水溶液中でメタクリル酸モノマーを重合させ、得られた混合物を支持体上に流延し、水を蒸発させた後、140℃で5分間加熱してPVAとポリメタクリル酸とを反応させて水不溶化フィルムを得たことが記載されている（実施例1）。しかし、本発明者らの検討結果によれば、このような熱処理条件では、高湿度条件下での酸素ガスバリヤー性に優れたフィルムを得ることはできない。

【0003】一方、澱粉類のフィルムは、耐油性や酸素ガスバリヤー性に優れているが、機械的強度や耐水性に劣るという欠点を有している。澱粉は、植物から得られる天然多糖類であり、その構成物質は、グルコースが α （1-4）結合で連なった直鎖状のアミロースと、短いアミロースが α （1-6）結合を介して多数枝状に結合した高分子量のアミロベクチンからなっている。澱粉類には、生澱粉のほか、分離精製アミロースなどの物理的変性澱粉、酸、加熱、酵素等によって加水分解して冷水溶解性を高めた変性澱粉、アクリルアミド、アクリル酸、酢酸ビニル、アクリロニトリル等のモノマーをグラフト重合して得られるグラフト変性澱粉など様々な加工澱粉がある。これらの澱粉類は、ポリ（メタ）アクリル酸と同様に親水性の高分子であり、食品工業分野だけではなく、その親水性を活かして、吸水材料、増粘剤、凝集剤、分散剤、紙や繊維の処理剤等として広範な分野で使用されている。これらの澱粉類の中でも、水溶解性に優れたものは、それらの水溶液からキャスト法により容易にフィルムを製膜することができる。しかし、澱粉類のフィルムは、親水性が強いため、高湿度条件下では、その酸素ガスバリヤー性が著しく損なわれ、したがって、多量の水分を含有する食品の包装には適さない。

【0004】最近、澱粉類と各種熱可塑性樹脂との混合物からフィルムやシートを製造する方法に関し、幾つかの提案がなされている。例えば、ポリエチレン等の熱可

塑性樹脂と澱粉系高分子との混合物よりなるフィルムなどの成形物の少なくとも片面に、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の薄層を設けた生分解性積層成形物

（特開平4-90339号）、PVA系重合体と澱粉類との混合物からなる生分解性フィルム（特開平4-100913号、特開平4-114044号）、PVA系樹脂と多糖類とからなる耐水性組成物と該組成物からのフィルム（特開平4-114043号）、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物と澱粉類との組成物からなるシートやフィルム、積層物など（特開平4-132748号、特開平5-93092号、特開平5-92507号）が提案されている。しかし、これらのフィルムやシートは、耐水性または高湿度条件下での酸素ガスバリヤー性が不十分なものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐水性で、かつ、高湿度条件下での酸素ガスバリヤー性に優れたフィルムを提供することにある。本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果

10 ポリ（メタ）アクリル酸及び/またはその部分中和物と、糖類（単糖類、オリゴ糖類、多糖類など）との混合物からフィルムを形成し、これを特定の条件下で熱処理することにより、それぞれの単体フィルムの場合と比較して、乾燥条件下ではもとより、高湿度条件下でも顕著に改善された酸素ガスバリヤー性（酸素ガス透過係数）を有するフィルムが得られることを見出した。この熱処理フィルムは、水や沸騰水に不溶性となり耐水性にも優れており、水分や油分を多量に含む食品の包装材料として十分使用できるものである。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、（A）ポリ（メタ）アクリル酸及びポリ（メタ）アクリル酸の部分中和物からなる群より選ばれる少なくとも一種のポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーと（B）糖類を重量比9.5:5~20:8.0の範囲内で含有する混合物から形成されたフィルムであって、温度30℃、相対湿度80%の条件下で測定した酸素ガス透過係数が5.00×10⁻³ ml (S T P) · cm/m² · h · atm [Pa] 以下で、沸騰水に不溶性であることを特徴とするガスバリヤー性フィルムが提供される。

【0007】また、本発明によれば、（A）ポリ（メタ）アクリル酸及びポリ（メタ）アクリル酸の部分中和物からなる群より選ばれる少なくとも一種のポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーと（B）糖類を重量比9.5:5~20:8.0の範囲内で含有する混合物からフィルムを形成し、次いで、該フィルムを、下記関係式（a）及び（b）で規定する熱処理温度と熱処理時間の関係を満足する条件下で、熱処理することを特徴とするガスバリヤー性フィルムの製造方法が提供される。

$$(a) \log t \geq -0.0622 \times T + 28.48$$

$$(b) 373 \leq T \leq 573$$

[式中、tは、熱処理時間(分)で、Tは、熱処理温度(K)である。] なお、[Pa]は、従来単位の[mol(STP) · cm/m² · h · atm]または[mol(STP)/m² · h · atm]を、[mol · m/m² · s · Pa]または[mol/m² · s · Pa]に換算可能なことを示す符号であり、JIS-Z1707にその標記例がある。

【0008】以下、本発明について詳述する。

<ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー>本発明で使用するポリ(メタ)アクリル酸は、カルボキシル基を2個以上含有する化合物であって、具体的には、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸とメタクリル酸との共重合体、あるいはこれらの2種以上の混合物である。アクリル酸またはメタクリル酸のホモポリマーや両者のコポリマーが好ましく、これらの中では、アクリル酸のホモポリマーやアクリル酸が優位量となるメタクリル酸とのコポリマーが、酸素ガスバリヤー性の点で、特に、好適なものである。ポリ(メタ)アクリル酸の数平均分子量は、特に限定されないが、2,000~250,000の範囲が好ましい。

【0009】ポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物は、ポリ(メタ)アクリル酸のカルボキシル基をアルカリで部分的に中和する(即ち、カルボン酸塩とする)ことにより得ることができる。アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化アンモニウムなどが挙げられる。部分中和物は、通常、ポリ(メタ)アクリル酸の水溶液にアルカリを添加し、反応させることにより得ることができる。この部分中和物は、アルカリ金属塩またはアンモニウム塩などである。ポリ(メタ)アクリル酸とアルカリの量比を調節することにより、所望の中和度とすることができる。ポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物の中和度は、得られるフィルムの酸素ガスバリヤー性の程度を基準として、選択することが好ましい。この中和度がある程度以上高くなると、酸素ガスバリヤー性が低下する傾向を示す。

【0010】本発明のフィルムの酸素ガスバリヤー性は、熱処理条件や両成分の混合割合によって影響を受けるが、ポリ(メタ)アクリル酸の中和度によても影響を受ける。具体的には、中和度が0%を越え20%以下の範囲の場合には、熱処理条件及び両成分の混合割合を選択することにより、フィルム厚3μm、温度30℃、相対湿度(RH)80%の条件下で、400mI(STP)/m² · day · atm(Pa)以下の酸素透過度という酸素ガスバリヤー性に優れたフィルムを得ることができる。しかし、中和度が20%を越える場合には、酸素ガスバリヤー性が低下する傾向を示す。特に、ポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物の中和度が15%以下

の場合には、両成分の混合割合の広い範囲内で、未中和物を用いた場合と比較して、酸素ガスバリヤー性が顕著に優れたフィルムを得ることができる。したがって、酸素ガスバリヤー性の観点からは、ポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物の中和度は、通常、0%を越え20%以下の範囲、好ましくは、0%を越え18%以下の範囲、より好ましくは5~15%の範囲とすることが望ましい。

【0011】なお、中和度は、下記の式により求めることができる。

$$\text{中和度} = (X/Y) \times 100$$

X : 部分中和されたポリ(メタ)アクリル酸1g中の中和されたカルボキシル基のモル数

Y : 部分中和する前のポリ(メタ)アクリル酸1g中のカルボキシル基のモル数

【0012】<糖類>本発明では、糖類(糖質類ともいう)として、单糖類、オリゴ糖類、及び多糖類を使用する。これらの糖類には、糖アルコールや各種置換体・誘導体なども包含される。これらの糖類は、水に溶解性のものが好ましい。

【0013】单糖類

单糖類とは、糖類のうちで加水分解によってそれ以上簡単な分子にならない基本物質で、オリゴ糖類や多糖類の構成単位となるものである。单糖類は、通常、一般式C_nH_{2n}O_nで表されるが、そのうち、炭素数(n)が2、3、4、5、6、7、8、9及び10であるものを、それぞれジオース、トリオース、テトロース、ペントース、ヘキソース、ヘプトース、オクトース、ノノース、及びデコースと呼ぶ。

【0014】单糖類は、アルデヒド基を持つものをアルドース、ケトン基を持つものをケトースと分類する。n=3以上のものは、不斉炭素原子を持ち、不斉炭素の数に応じて立体異性体が多数あり得るが、天然に知られているものはその一部である。天然に存在するものは、ペントースとヘキソースが多い。本発明で使用する单糖類としては、n=5以上の鎖式多価アルコールのアルデヒドであるアルドースが、天然に多量に存在するために好ましい。このような单糖類としては、例えば、グルコース、マンノース、ガラクトース、キシロースなどが挙げられるが、その中でも、グルコースとガラクトースがより好ましい。单糖類は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0015】糖アルコール

糖アルコールとは、アルドースまたはケトースを還元して得られるポリヒドロキシアルカンである。本発明で使用する糖アルコールとしては、鎖式多価アルコールが好ましい。このような糖アルコールは、一般式C_nH_{2n+1}O_nで表すことができる。nが3、4、5、6、7、8、9及び10の場合、それぞれトリトール、テトリトール、ペンチトール、ヘキシトール、ヘプチトール、オ

クチトール、ノニトール、及びデシトールと呼ぶ。それぞれの糖アルコールには、不斉炭素原子の数に応じて立体異性体が多数存在する。本発明では、 $n = 3 \sim 6$ の糖アルコールを用いることが好ましい。糖アルコールの具体例としては、ソルビトール、マンニトール、ズルシトール、キシリトール、エリトリトール、グリセリンなどを挙げることができる。糖アルコールは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0016】オリゴ糖類

2個以上10個ぐらいまでの单糖がグリコンド結合によって結ばれた構造をもつものをオリゴ糖（少糖）という。单糖の数によって、二糖、三糖、四糖、五糖などに分類される。具体例としては、スクロース、ラクトース、トレハロース、セロビオース、マルトース、ラフィノース、スタキオースなどが挙げられる。また、これらのオリゴ糖の末端をアルコール化したもの（末端アルコール化オリゴ糖）も使用できる。

【0017】多糖類

多糖類とは、单糖類がポリグリコシル化した高分子化合物（重合度10以上）の総称であり、構成糖の種類が1種の場合をホモ多糖（ホモグリカン）、2種以上のものをヘテロ多糖（ヘテログリカン）という。多糖類は、動物・植物・微生物界に、貯蔵多糖（澱粉類など）、構造多糖（セルロースなど）、機能多糖（ヘパリンなど）として広く存在する。天然多糖類は、主にアルドヘキソース及びアルドペントースを構成単位とし、それらが、グリコンド結合で直鎖状、分岐状または環状に繋がった高分子化合物である。アルドペントース及びアルドヘキソースは、C₁位のアルデヒドとC₅位のアルコールとの間で、分子内ヘミアセタール結合によりピラノース環と呼ばれる6員環構造を形成する。天然多糖類分子中のアルドヘキソース及びアルドペントースは、主にこのピラノース環構造をとっている。

【0018】天然多糖類の構成単位であるアルドヘキソース及びアルドペントースには、中性单糖の他、中性单糖の硫酸エステル、りん酸エステル、その他有機酸エステルやメチルエーテル、第一アルコール基だけをカルボキシル基に酸化したウロン酸、アルドヘキソースのC₂位の水酸基がアミノ基に置換されたヘキソサミンやその誘導体としてN-アセチルヘキソサミン、C₃位とC₆位の水酸基間でエーテルを形成した3, 6無水化アルドヘキソース等が含まれる。天然多糖類は、動植物界に広く分布し、植物中には、高等植物や海藻類の細胞壁構成成分及び細胞壁構成に関与しないもの、微生物類の細胞構成成分として存在する。高等植物や海藻類の細胞壁構成に関与しないものとしては、細胞液に含まれる粘質物や澱粉等の貯蔵物質がある。動物中では、グリコーゲン等の貯蔵物質やヘパリンやコンドロイチン硫酸等の粘液の構成成分として存在する。

【0019】天然多糖類をその構成成分によって分類すると、中性多糖、酸性多糖、塩基性多糖に分類される。中性多糖には、ホモ多糖として、マンナンやグルカンがある。またヘテロ多糖としては、ヘキソースのみからなるものがコンニャクやガラン等に含まれており、ペントースのみからなるものが、キシランやアラボキシラン等に含まれている。一方、ヘキソースとペントースを含むものとしては、タマリンドやナシカズラ等が知られている。酸性多糖としては、ウロン酸のみを含むもの、ガ

10 ラツロン酸と中性糖を含むものとしてトロロアオイやペクチン等が、グルクロン酸と中性糖を含むものとしてカミツレ、クサスギカズラ等があり、その他に中性糖の硫酸エステル、りん酸エステル、有機酸エステル、メチルエーテルや3, 6無水物を含む酸性多糖がある。塩基性多糖としては、グルコサミンやガラクトサミンを構成単糖として含むものがある。本発明で使用する多糖類には、これら天然多糖類の他に、これらの多糖類を有機酸や無機酸、さらにはこれらの多糖類の加水分解酵素を触媒として、固相、液相または固液混合相にて、必要に応じて熱を加えることにより、加水分解して得られたもの、天然多糖類及びそれらに前述の加水分解処理をほどこしたものに、さらに加工処理を加えたものも含まれる。

【0020】天然多糖類やそれらの加水分解物に対する加工処理としては、以下のようなものが例示される。

①無機酸や有機酸によるエステル化処理やアリルエーテル化、メチルエーテル化、カルボキシメチルエーテル化等のエーテル化処理。

②カチオン化処理：例えば、天然多糖類やそれらの加水分解物と、2-ジエチルアミノエチルクロライドや2, 3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドとを反応させる方法が挙げられる。

③架橋処理：例えば、ホルムアルデヒド、エピクロルヒドリン、りん酸、アクロレイン等を用いて架橋する方法が挙げられる。

④グラフト化処理：例えば、天然多糖類やそれらの加水分解物に、各種モノマーをグラフト重合させる方法が挙げられる。モノマーとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、t-ブチルビニルエーテル、（メタ）

40 タ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、（メタ）アクリル酸エトキシアルキルエステル、（メタ）アクリル酸メトキシポリエレングリコールエステル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシー3-クロロプロピルエステル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、メタクリル酸グリシルエステル、アクリロニトリル、スチレン、無水マレイン酸、イタコン酸等が挙げられる。

【0021】これら天然多糖類及びその加水分解生成物ならびにそれらの加工処理生成物の中でも、水に可溶な

ものが好ましい。また、水に可溶な天然多糖類及びその加水分解生成物ならびにそれらの加工処理生成物の中でも、その構成単糖がグルコースであるホモ多糖類がより好ましい。グルコースのホモ多糖類としては、例えば澱粉類、セルロース類、デキストラン、ブルラン、水溶性のキチン類、キトサン類等がある。

【0022】本発明では、前記天然多糖類及びその加水分解生成物ならびにそれらの加工処理生成物の代わりに、それらの糖アルコールを用いることができる。ここでいう天然多糖類及びその加水分解生成物ならびにそれらの加工処理生成物の糖アルコールとは、それらの還元性末端のC₁位のカルボニル基を還元してアルコールにしたものという。それ以外にも、本発明では、糖の分子鎖が環状につながったシクロデキストリン等の糖類も用いることができる。本発明で使用する多糖類は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0023】澱粉類

澱粉類は、前記多糖類に包含されるが、本発明で使用される澱粉類について、以下により詳細に説明する。本発明で使用する澱粉類としては、小麦澱粉、トウモロコシ澱粉、モチトウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、タピオカ澱粉、米澱粉、甘藷澱粉、サゴ澱粉などの生澱粉（未変性澱粉）のほか、各種の加工澱粉がある。加工澱粉としては、例えば、①アルファー化澱粉、分離精製アミロース、分離精製アミロペクチン、湿熱処理澱粉などの物理的変性澱粉、②加水分解デキストリン、酵素分解デキストリン、アミロースなどの酵素変性澱粉、③酸処理澱粉、次亜塩素酸化澱粉、ジアルデヒド澱粉などの化学分解変性澱粉、④エステル化澱粉（酢酸エステル化澱粉、こはく酸エステル化澱粉、硝酸エステル化澱粉、りん酸エステル化澱粉、尿素りん酸エステル化澱粉、キサンクトゲン酸エステル化澱粉、アセト酢酸エステル化澱粉等）、エーテル化澱粉（アリルエーテル化澱粉、メチルエーテル化澱粉、カルボキシメチルエーテル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉、ヒドロキシプロピルエーテル化澱粉等）、カチオン化澱粉（澱粉と2-ジエチルアミノエチルクロライドとの反応物、澱粉と2-,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドとの反応物等）、架橋澱粉（ホルムアルデヒド架橋澱粉、エピクロロヒドリン架橋澱粉、りん酸架橋澱粉、アクリレイン架橋澱粉等）などの化学変性澱粉、⑤各種澱粉類にモノマーをグラフト重合したグラフト化澱粉〔モノマーとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、t-ブチルビニルエーテル、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、（メタ）アクリル酸エトキシアルキルエステル、（メタ）アクリル酸メトキシポリエチレングリコールエステル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシ-3-クロ

ロプロピルエステル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチルエ斯特ル、メタクリル酸グリシジルエ斯特ル、アクリロニトリル、スチレン、無水マレイン酸、イタコン酸等がある。〕などが挙げられる。これらの澱粉類の中でも、水に可溶性の加工澱粉が好ましい。澱粉類は、含水物であってもよい。また、これらの澱粉類は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0024】混合物の調製と製膜法

10 ポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーと糖類との混合物を得るには、各成分を水に溶解させる方法、各成分の水溶液を混合する方法、糖類水溶液中で（メタ）アクリル酸モノマーを重合させた後、所望によりアルカリで中和する方法、などが採用される。ポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーと糖類とは、水溶液にした場合、均一な混合溶液が得られる。水以外に、アルコールなどの溶剤、あるいは水とアルコールなどの混合溶剤を用いてもよい。

【0025】これらの混合物からフィルムを形成する方法は、特に限定されないが、例えば、混合物の水溶液をガラス板やプラスチックフィルム等の支持体上に流延し、乾燥して皮膜を形成させる方法（溶液流延法）、あるいは混合物の高濃度の水溶液をエキストルーダーにより吐出圧力をかけながら細隙から膜状に流延し、含水フィルムを回転ドラムまたはベルト上で乾燥する方法（押出法）などがある。これらの製膜法の中でも、特に、溶液流延法（キャスト法）は、透明性に優れた乾燥皮膜を容易に得ることができるため好ましい。

【0026】溶液流延法を採用する場合には、固形分濃度は、通常、1～30重量%程度とする。水溶液または水溶液を作成する場合、所望によりアルコールなど水以外の溶剤や柔軟剤等を適宜添加してもよい。また、予め、可塑剤や熱安定剤等を少なくとも一方の成分に配合しておくこともできる。フィルムの厚みは、使用目的に応じて適宜定めることができ、特に限定されないが、通常、0.1～500μm、好ましくは0.5～100μm程度である。

【0027】ポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーと糖類との混合比（重量比）は、酸素ガスバリヤー性の観点から、95:5～20:80であり、好ましくは90:1～40:60、より好ましくは85:15～50:50である。後掲の表1に、ポリアクリル酸（PAA）の部分中和物（PAANa：中和度10%）と可溶性澱粉との混合比を変化させて、溶液流延法により各種組成の乾燥皮膜を得、それらを200℃で15分間熱処理したフィルム（厚み3μm）について、酸素透過度（30℃、80%RH）を測定したデータを示し、そのデータをグラフ化して図1に示した。表1及び図1から明らかなように、PAANaの混合比が20～95重量%、好ましくは40～90重量%、より好ましくは50～85重量%の範囲内において、高湿度条件下でも優れた酸素

ガスバリヤー性を有するフィルムの得られることが分かる。

【0028】熱処理

ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマーと糖類との混合物から耐水性及び酸素ガスバリヤー性に優れたフィルムを得るには、製膜後、特定の条件で熱処理することが必要である。後掲の表2に、ポリアクリル酸の部分中和物(PAA Na : 中和度10%)と可溶性澱粉との重量比70:30の混合物水溶液から溶液流延法により作成した乾燥皮膜(厚み3μm)について、熱処理温度及び熱処理時間を変化させて各熱処理フィルムを作成し、酸素透過度(30°C、80%RH)を測定したデータを示し、そのデータをグラフ化して図2に示した。

【0029】表2及び図2から明らかなように、酸素透過度が小さなフィルムを作成するには、熱処理温度が高い場合には、比較的短時間でよいが、熱処理温度が低くなるほど長時間を必要とする。高湿度条件下でも実用性のあるフィルムとしては、フィルム厚3μm、30°C、80%RHでの酸素透過度が400ml(STP)/m²・day・atm{Pa}以下であることが望ましい。この酸素透過度は、酸素ガス透過係数5.00×10⁻³ml(STP)・cm/m²・h・atm{Pa}以下に対応する。熱処理温度、熱処理時間及び酸素透過度に関する実験データを整理すると、この酸素ガス透過係数をポリ(メタ)アクリル酸系ポリマーと澱粉類との混合物フィルムにより達成するには、熱処理温度と熱処理時間が下記の関係式(a)及び(b)を満足する条件で熱処理することが必要であることが判明した。

【0030】

$$(a) \log t \geq -0.0622 \times T + 28.48$$

$$(b) 373 \leq T \leq 573$$

[式中、tは、熱処理時間(分)で、Tは、熱処理温度(K)である。]

この熱処理条件を採用することにより、ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマーと糖類との混合物から形成されたフィルムであって、30°C、80%RHの条件下で測定した酸素ガス透過係数が5.00×10⁻³ml(STP)・cm/m²・h・atm{Pa}以下の優れた酸素ガスバリヤー性を有するフィルムを得ることができる。

【0031】本発明において、30°C、80%RHの条件下(フィルム厚み3μm)で測定した酸素透過度が100ml(STP)/m²・day・atm{Pa}以下となる好ましい酸素ガスバリヤー性を達成するためには、上記関係式(a)にかえて下記の関係式(c)を満足させる熱処理条件を採用すればよい。ただし、Tは、上記関係式(b)を満足するものとする。

$$(c) \log t \geq -0.0631 \times T + 29.32$$

この熱処理条件(c)によって、酸素ガス透過係数(30°C、80%RH)が1.25×10⁻³ml(STP)・cm/m²・h・atm{Pa}以下のフィルムを得

ることができる。

【0032】同様に、30°C、80%RHの条件下(フィルム厚み3μm)で測定した酸素透過度が10ml(STP)/m²・day・atm{Pa}以下となるより好ましい酸素ガスバリヤー性を達成するためには、前記関係式(a)にかえて下記の関係式(d)を満足させる熱処理条件を採用すればよい。ただし、Tは、上記関係式(b)を満足するものとする。

$$(d) \log t \geq -0.0645 \times T + 30.71$$

この熱処理条件(d)によって、酸素ガス透過係数(30°C、80%RH)が1.25×10⁻⁴ml(STP)・cm/m²・h・atm{Pa}以下のフィルムを得ることができる。なお、酸素ガス透過係数[m1(STP)・cm/m²・h・atm{Pa}]は、フィルム厚さ3μmでの酸素透過度[m1(STP)/m²・day・atm{Pa}]に、1.25×10⁻⁵・cmを乗ずることにより求めることができる。

【0033】熱処理温度(T)は、100°C(373K)～300°C(573K)の範囲から選択される。しかししながら、この熱処理温度が低い範囲では、高度のガスバリヤー性フィルムを得るには、非常に長時間の熱処理時間を必要とし、生産性が低下する。熱処理温度が高くなるほど、短い熱処理時間で高度のガスバリヤー性を得ることができると、高過ぎると変色や分解のおそれがある。そこで、熱処理温度(T)は、好ましくは120°C(393K)～280°C(553K)、より好ましくは160°C(433K)～250°C(523K)である。熱処理時間の上限は、所定の熱処理温度において、フィルムが分解したり溶融したりしない範囲内とする。

【0034】この熱処理は、例えば、フィルムまたは支持体とフィルムの積層物を所定温度に保持したオーブン中に所定時間入れることにより行うことができる。また、所定温度に保持したオーブン中を所定時間内で通過させることにより、連続的にフィルムの熱処理を行ってもよい。本発明の熱処理条件を採用すれば、ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマーと糖類との混合物から、高湿度条件下でも高度の酸素ガスバリヤー性を有するフィルムを得ることができ、しかも、このフィルムは、水や沸騰水に対して不溶性となり耐水性を有している。本発明のガスバリヤー性フィルムは、単独または他のフィルムとのラミネートフィルムとして、特に食品包装材料の分野に好適である。

【0035】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0036】【実施例1及び比較例1～4】ポリアクリル酸(PAA)として和光純薬工業(株)製のポリアクリル酸(30°Cで8,000～12,000センチポイズ、数平均分子量150,000)の2.5重量%水溶液

を用い、水で希釈して10重量%水溶液を調製した。この10重量%PAA水溶液に、PAAのカルボキシル基のモル数に対して、計算量の水酸化ナトリウムを添加し、溶解せしめることによって、中和度(DN)が10%の部分中和物(PAANa)水溶液を調製した。一方、澱粉類として、和光純薬工業(株)製の可溶性澱粉(馬鈴薯澱粉を酸により加水分解処理し、水溶性にしたもの)を用い、この10重量%水溶液を調製した。

【0037】上記のPAANa水溶液と可溶性澱粉水溶液を、表1に示すような種々の重量比(固形分比)になるように混合し、混合物の水溶液(濃度10重量%)を調製した。これらの水溶液を、それぞれ延伸ポリエチレンテレフタートフィルム(厚み16μmの延伸PETフィルム)上に、卓上コーティング装置(RK Print-Coat Instruments社製K303PROOFER)を用い、マイヤーバーでコーティングを行った。次いで、ドライヤーを用いて水を蒸発させ、厚み3μmの乾燥皮膜を得た。この乾燥皮膜が形成された延伸PETフィルムを厚紙にビニルテープで固定し、オーブン中で200°Cで15分間熱処理した。各熱処理フィルム(厚み3μm)について、30°C、80%RHの条件下で測定した酸素透過度を表1に示す。

【0038】また、比較例として、PAA単独を用いて*

	組成 (重量%)			熱処理 (200°C ×15分)	酸素透過度 (30°C, 80%RH, 3μm) ml(STP)/m²·day·atm [Pa]
	PAA	PAANa	可溶性澱粉		
実施例1	-	20	80	あり	380
	-	40	60	あり	7.8
	-	60	40	あり	0.6
	-	70	30	あり	0.2
	-	80	20	あり	0.7
比較例1	100	-	-	あり	>5000
比較例2	-	100	-	あり	>5000
比較例3	-	-	100	あり	>5000
比較例4	-	70	30	なし	>5000

【0041】表1から、PAANa:澱粉=95:5~20:80、好ましくは90:10~40:60、より好ましくは85:15~50:50の重量比の範囲において、高湿度条件下でも優れたガスバリアー性を有するフィルムが得られる。これに対して、PAA単独、PAANa単独、及び可溶性澱粉単独の各熱処理フィルム(比較例1~3)は、酸素透過度が非常に高い。また、PAANaと可溶性澱粉との混合物フィルムであっても熱処理を行っていないもの(比較例4)は、非常に高い酸素透過度を示している。また、実施例1の各熱処理フィルムは、いずれも沸騰水に対して不溶であるのに対し、比較例1~4のフィルムは、いずれも沸騰水に溶解した。

* 同様に処理して得られた熱処理フィルム(比較例1)、PAANa単独を用いて同様に処理して得られた熱処理フィルム(比較例2)、可溶性澱粉単独を用いて同様に処理して得られた熱処理フィルム(比較例3)、及びPAANaと可溶性澱粉との混合物フィルムであって、熱処理を行わなかったフィルム(比較例4)の酸素透過度についても、併せて表1に示す。また、表1の実施例の結果を図1にグラフ化して示す。

【0039】<酸素透過度の測定>コーティングフィルムの酸素透過度の測定は、Modern Control社製の酸素透過試験器OX-TRAN 2/20を用いて、延伸PETフィルム及びフィルムが形成された延伸PETフィルム(積層物)の酸素透過度を測定し、以下の計算式によりコート層(フィルム)の酸素透過度 P_{film} を算出した。

$$1/P_{total} = 1/P_{film} + 1/P_{PET}$$

P_{total} : フィルムが積層された延伸PETフィルムの酸素透過度

P_{film} : フィルムの酸素透過度

P_{PET} : 延伸PETフィルムの酸素透過度

【0040】

【表1】

【0042】【実施例2及び比較例5】ポリアクリル酸の部分中和物(PAANa, DN=10%)と可溶性澱粉とを重量比70:30で含有する水溶液(濃度10重量%)を用い、実施例1と同様にして、延伸PETフィルム上にコーティングフィルムを形成し、表2に示す熱処理時間と熱処理温度で熱処理した後、フィルム厚3μm、30°C、80%RHでの酸素透過度を測定した。結果を表2に示す。また、表2のデータをグラフ化して図2に示す。なお、表2の中の熱処理条件の中で、140°Cで16時間、140°Cで32時間、160°C、180°C、200°Cの条件により得られたフィルムはいずれも沸騰水に不溶であった。一方、140°Cで4時間、140°Cで8時間の条件により得られたフィルムは沸騰水に

溶解した。

【0043】

* 【表2】

*

熱処理条件		酸素透過度 ml(STP)/m ² ·day·atm(Pa) (30°C, 80%RH, 3 μm)
温度	時間	
140°C	4時間	3200
	8時間	490
	16時間	320
	32時間	120
160°C	30分	350
	1時間	140
	2時間	69
	4時間	35
	8時間	18
180°C	15分	27
	30分	4.8
	1時間	3.4
	2時間	1.3
200°C	5分	3.50
	15分	0.22
	30分	0.16
	1時間	0.09

【0044】表2のデータから、常法により、酸素透過度(P)と熱処理時間(t, 分)との関係について、各熱処理温度毎に $\log P$ と $\log t$ の一次回帰直線を作成し、その結果を図2に示した。次に、各熱処理温度において、酸素透過度(30°C, 80%RH)が100、1000、及び4000 ml(STP)/m²·day·atm(Pa)になる熱処理時間 $\log t$ を計算し、さらに、この計算結果に基づいて、熱処理温度(T)と $\log t$ との関係について、一次回帰直線を作成した。

【0045】このようにして得られた回帰分析の結果から、酸素透過度(30°C, 80%RH)が4000 ml(STP)/m²·day·atm(Pa)以下となる熱処理条件を求めたところ、次式が得られた。

$$(a) \log t \geq -0.0622 \times T + 28.48$$

[式中、tは、熱処理時間(分)で、Tは、熱処理温度(K)である。]

熱処理温度(T)の範囲は、フィルムの着色やポリマー成分の分解・溶融などを考慮すると、 $373 \leq T \leq 57$

3となる。この熱処理条件を採用すると、本発明のフィルムの30°C、80%RHの条件下で測定した酸素ガス透過係数が 5.00×10^{-3} ml(STP)/cm²·h·atm(Pa)以下のガスバリヤー性が改善されたフィルムとなる。

【0046】同様に、フィルム厚3μm、30°C、80%RHの条件下で測定した酸素透過度が100 ml(STP)/m²·day·atm(Pa)以下となる好ましい酸素ガスバリヤー性を達成するためには、下記の関係式(c)を満足させる熱処理条件を採用すればよい。この熱処理条件(c)により、酸素ガス透過係数(30°C、80%RH)が 1.25×10^{-3} ml(STP)/cm²·h·atm(Pa)以下のフィルムを得ることができる。

$$(c) \log t \geq -0.0631 \times T + 29.32$$

【0047】同様に、フィルム厚3μm、30°C、80%RHの条件下で測定した酸素透過度が10 ml(STP)/m²·day·atm(Pa)以下の酸素ガスバ

リヤー性を達成するためには、下記の関係式 (d) を満足させる熱処理条件を採用すればよい。この熱処理条件 (d) により、酸素ガス透過係数 (30°C 、 $80\% \text{RH}$) が $1.25 \times 10^{-1} \text{ ml (STP)} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm} \{ \text{Pa} \}$ 以下のフィルムを得ることができる。

$$(d) \log t \geq -0.0645 \times T + 30.71$$

【0048】 【実施例3及び比較例6】中和度の異なるポリアクリル酸の部分中和物 (PAANa, DN=0~50%) と可溶性澱粉とを重量比70:30で含有する水溶液 (濃度10重量%) を用い、実施例1と同様にして、延伸PETフィルム上にコーティングフィルムを形成し、 200°C で15分間の熱処理を行った後、フィルム厚3μm、 30°C 、 $80\% \text{RH}$ での酸素透過度を測定した。結果を表3に示す。また、表3のデータをグラフ化して図3に示す。なお、中和度(DN)が0%、10%、20%のポリアクリル酸部分中和物を用いて得られたフィルムはいずれも沸騰水に対して不溶であり、一方、中和度(DN)が50%のポリアクリル酸部分中和物を用いて得られたフィルムは沸騰水に溶解した。

* 【0050】表3及び図3に示す結果から、中和度が20%以下のポリ(メタ)アクリル酸系ポリマーを使用することが、酸素ガスバリヤー性に優れたフィルムを得る上で好ましいことが分かる。

【0051】 【実施例4】表4に示す中和剤(アルカリ)を用いてPAAを5%、10%及び20%に部分中和した。PAAまたはPAAの部分中和物と可溶性澱粉とを70:30の重量比で含有する水溶液(濃度10重量%)を用い、実施例1と同様にして、延伸PETフィルム上にコーティングフィルムを作成した後、 200°C で15分間熱処理してフィルムを作成した。得られた各熱処理フィルムについて、酸素透過度(30°C 、 $80\% \text{RH}$)を測定した。結果を表4に示す。

【0052】

【表4】

【0049】

【表3】

中和度 (%)	酸素透過度 (30°C , $80\% \text{RH}$, 3μm) ml(STP)/ $\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm} \{ \text{Pa} \}$
0	25
10	0.2
20	320
50	1560

*30

PAA 中和度 (%)	中和剤 の種類	組成 PAANa/可溶性澱粉 (重量%)	酸素透過度 ml(STP)/ $\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm} \{ \text{Pa} \}$ (30°C , $80\% \text{RH}$, 3μm)
0	-	70/30	25
	NaOH	70/30	1.4
	LiOH		1.2
	KOH		1.4
5	NH ₄ OH	70/30	2.0
	NaOH		0.2
	LiOH		0.2
	KOH		0.2
10	NH ₄ OH	70/30	0.4
	NaOH		0.2
	LiOH		0.2
	KOH		0.2
20	NaOH	70/30	320
	LiOH		320
	KOH		320
	NH ₄ OH		350

【0053】 表4の結果から、未中和物はもとより、各50種アルカリ金属水酸化物または水酸化アンモニウムを用

いて部分中和したポリ(メタ)アクリル酸を用いて、澱粉類との混合物フィルムを作成し、熱処理することによって、酸素ガスバリヤー性に優れたフィルムの得られることが分かる。特に、中和度が20%以下、より好ましくは15%以下の部分中和物を用いると、酸素ガスバリヤー性に優れたフィルムの得られることが分かる。また、得られたフィルムは、いずれも沸騰水に対して不溶であった。

【0054】[実施例5] 可溶性澱粉として実施例1で使用したのと同じものを用い、また、ポリメタクリル酸(PMAA)として日本純薬工業(株)製のポリメタクリル酸(AC-30H, 数平均分子量50,000)20重量%水溶液を用いた。PMAA水溶液に水酸化ナトリウムを計算量添加することによって、中和度が10%のPMAA部分中和物(PMAANa)を調製した。次いで、PMAA:可溶性澱粉=70:30の重量割合となる混合物の水溶液(濃度10重量%)、及びPMAANa:可溶性澱粉=70:30の重量割合となる混合物の水溶液(濃度10重量%)を調製し、これらの混合水溶液を用いて実施例1と同様にして厚み3μmの乾燥皮膜を作成し、200°Cで15分間熱処理を行い、フィルムを得た。フィルムの酸素透過度(フィルム厚3μm, 30°C, 80%RH)は、PMAAと可溶性澱粉から成るものが80ml(STP)/m²·day·atm{Pa}、PMAANaと可溶性澱粉から成るものが70ml(STP)/m²·day·atm{Pa}であった。そして、いずれのフィルムも沸騰水に不溶であった。

【0055】[実施例6] PAAとして和光純薬工業(株)製のポリアクリル酸(30°Cで8,000~12,000センチポイズ、数平均分子量150,000)の25重量%水溶液を用い、水で希釈して2及び10重量%水溶液を調製した。この2及び10重量%PAA水溶液に、PAAのカルボキシル基のモル数に対して、計算量の水酸化ナトリウムを添加し、溶解せしめることによって、中和度(DN)が10%の部分中和物(PAAANa)水溶液を調製した。

【0056】一方、糖類として、下記のとおり各種単糖類、糖アルコール、及び多糖類を用い、このうちのアルギン酸ナトリウム、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩、アガロース(電気泳動用)およびペクチン(りんご製)についてはそれぞれ2重量%水溶液を調整し、

また、これら以外のものについてはそれぞれ10重量%水溶液を調整した。

①单糖類: グルコース、マンノース、ガラクトース [和光純薬工業(株) 製]

②单糖類の糖アルコール: ソルビトール、マンニトール、ズルシトール、キシリトール、エリトリトール、グリセリン [和光純薬工業(株) 製]

③多糖類: プラン、キトサン(水溶性)、アルギン酸ナトリウム(100~150センチポイズ)、デキストラン(数平均分子量(Mw)=32,000~40,000)、デキストラン(Mw=60,000~90,000)、デキストラン(Mw=100,000~200,000)、デキストラン(Mw=200,000~300,000)、アガロース(電気泳動用)、ペクチン(りんご製)、ポリ-β-シクロデキストリン、マルトース、マルトトリオース、マルトテトラオース、マルトヘプタオース、マルチトール、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 [以上和光純薬工業(株) 製]

ガラクタン(Aldrich Chemical Company Inc. 製)

アミロペクチン(Fluka Chmie AG製)

【0057】その後、上記のPAAANa水溶液と各糖類の水溶液を重量比(それぞれの固形分比)で70:30(PAAANaが70)になるように混合し、混合物の水溶液を調整した。なお、この時の混合は、前述したPAAの2重量%水溶液から作成したPAAANa水溶液と糖類の2重量%水溶液を用いて濃度2重量%水溶液に調整すること、およびPAAの10重量%水溶液から作成したPAAANa水溶液と糖類の10重量%水溶液を用いて濃度10重量%水溶液に調整することにより行った。これらの水溶液を、それぞれ延伸PETフィルム(厚み16μm)上に、卓上コーティング(RK Print-Cat Instruments社製K303PROOFER)を用い、マイヤーバーでコーティングを行った。次いで、ドライヤーを用いて水を蒸発させ、厚み3μmの乾燥皮膜を得た。この乾燥皮膜が形成された延伸PETフィルムを厚紙にビニルテープで固定し、オーブン中で200°Cで15分間熱処理した。各熱処理フィルム(厚み3μm)について、30°C、80%RHの条件下で測定した酸素透過度を測定した。結果を表5に示す。

【0058】

【表5】

単糖類及び多糖類と それらの糖アルコール	酸素透過度 ml(STP)/m ² ·day·atm[Pa] (30°C, 80%RH, 3 μm)
グリコース	5.9
マンノース	10.4
ガラクトース	3.0
ソルビトール	4.9
マンニトール	6.1
ズルシトール	3.0
キシリトール	7.6
エリトリトール	6.3
グリセリン	3.2
マルチトール	1.6
ブルラン	2.6
キトサン(水溶性)	2.6
アルギン酸ナトリウム	7.8
デキストラン(MW = 32,000~40,000)	5.0
デキストラン(MW = 60,000~90,000)	5.5
デキストラン(MW = 100,000~200,000)	4.1
デキストラン(MW = 200,000~300,000)	6.7
アガロース(電気泳動用)	12.0
ベクチン(りんご製)	1.1
カルボキシメチルセルロースナトリウム塩	7.8
ポリ-β-シクロデキストリン	2.3
マルトース	1.8
マルトトリオース	7.9
マルトテトラオース	4.6
マルトヘプタオース	2.8
ガラクタン	4.4
アミロベクチン	2.9

【0059】表5の結果から、PAAと各種糖類との混合物フィルムを熱処理することにより、酸素ガスパリヤー性に優れたフィルムの得られることが分かる。熱処理条件としては、前記した澱粉類における熱処理条件を適用することができる。これらのフィルムは、いずれも沸騰水に不溶性であった。

【0060】

【発明の効果】本発明によれば、ポリ(メタ)アクリル酸及び/またはその部分中和物と糖類との混合物から形成されたフィルムであって、特定の熱処理条件で熱処理することにより、耐水性(水や沸騰水に不溶性)で、かつ、高湿度条件下でのガスパリヤー性が顕著に優れたフィルムが提供される。本発明のフィルムは、特に、食品包装材料として、畜肉、ハム、ソーセージ等の畜肉加工

品やジュース、サイダー等、酸素によって変質し易い食品、飲料等の包装に好適である。

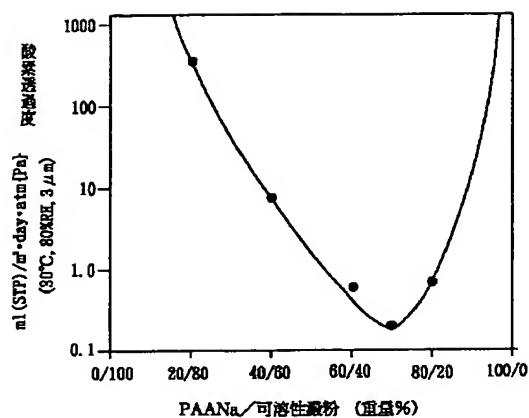
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、PAA部分中和物と可溶性澱粉との混合割合を変化させて得られた熱処理フィルムについて、PAA部分中和物と可溶性澱粉との重量比と酸素透過度との関係を示すグラフである。

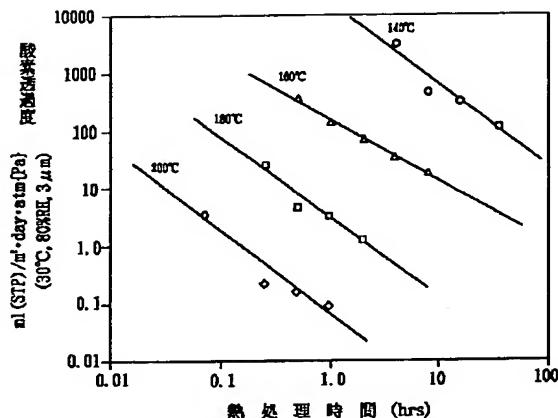
【図2】図2は、熱処理温度を変化させて得たPAA部分中和物と可溶性澱粉との混合物からなる熱処理フィルムについて、熱処理温度、熱処理時間及び酸素透過度の関係を示すグラフである。

【図3】図3は、PAA部分中和物と可溶性澱粉との混合物からなる熱処理フィルムについて、PAAの中和度と酸素透過度との関係を示すグラフである。

【図 1】



【図 2】



【図 3】

